

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P. INT COOPERATION TREA

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

KAHLHÖFER NEUMANN HEILEIN
Postfach 10 33 63
40024 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 22 October 2001 (22.10.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference ST0009/A-PCT	
International application No. PCT/EP00/07479	International filing date (day/month/year) 02 August 2000 (02.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

WOLFF, Felix
Kutzenberger & Wolff
Theodor-Heuss-Ring 23
D-50668 Köln
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

+49 221 / 973 111-0

Facsimile No.

+49 221 / 973 111-10

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

KAHLHÖFER NEUMANN HEILEIN
Postfach 10 33 63
40024 Düsseldorf
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

+49 (0)221 440375-0

Facsimile No.

+49 (0)221 440375-44

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Peggy Steunenberg
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9215

PATENT COOPERATION TREATY

EO/US
PCT/EP00/07479

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 08 March 2001 (08.03.01)	
International application No.: PCT/EP00/07479	Applicant's or agent's file reference: ST0009/A-PCT
International filing date: 02 August 2000 (02.08.00)	Priority date: 30 August 1999 (30.08.99)
Applicant: BREHM, Helmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
21 December 2000 (21.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Kahlhöfer · Neumann · Heilein
Karlstraße 76 · D-40210 Düsseldorf

26. Okt. 2001

Frist: } not.: SB: PCT
Vorfrist: }

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KAHLHÖFER NEUMANN HEILEIN
Postfach 10 33 63
40024 Düsseldorf
ALLEMAGNE

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 22 October 2001 (22.10.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference ST0009/A-PCT <i>280222PC</i>	
International application No. PCT/EP00/07479	
International filing date (day/month/year) 02 August 2000 (02.08.00)	

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address WOLFF, Felix Kutzenberger & Wolff Theodor-Heuss-Ring 23 D-50668 Köln Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. +49 221 / 973 111-0	
	Facsimile No. +49 221 / 973 111-10	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address KAHLHÖFER NEUMANN HEILEIN Postfach 10 33 63 40024 Düsseldorf Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. +49 (0)221 440375-0	
	Facsimile No. +49 (0)221 440375-44	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Peggy Steunenberger Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

KNH Patentanwälte
KAHLHÖFER NEUMANN HEILEIN
Postfach 10 33 63
D-40024 Düsseldorf
ALLEMAGNE

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr) 04.12.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

ST0009/A-PCT

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP00/07479

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
02/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
30/08/1999

Anmelder

STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Le Bolloch, C

Tel. +49 89 2399-8091



THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts ST0009/A-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07479	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F290/06		
Anmelder STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 04.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E Tel. Nr. +49 89 2399 8490 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-23 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-24 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07479

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Keine von den im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumenten beschreibt pulverförmige, vernetzte Polymerisatzusammensetzungen erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Anspruch 1 erfüllt deshalb das Erfordernis der Neuheit gemäß Artikel 33(2) PCT.

2. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Polymerzusammensetzung, die sowohl eine hohe Absorption für wäßrige Flüssigkeiten unter einer Belastung mit 50 g/cm² zeigt als auch eine hohe Permeabilität des gequollenen Gels für wäßrige Flüssigkeiten aufweist, zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch die Änderung mindestens eines die Polymerisation beeinflussenden Parameters gemäß eines wiederkehrenden Musters gelöst. Diese Lösung war für den Fachmann nicht naheliegend.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 erfüllt somit das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium.

3. Anspruch 1 entspricht auch den Erfordernissen des Artikel 33(4) PCT.

4. Die Ansprüche 2 bis 24 sind auch unter Artikel 33 gewährbar.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS


REC'D 06 DEC 2001

WIPO PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts ST0009/A-PCT		WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07479	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/08/1999	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F290/06			
Anmelder STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG et al.			
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>			
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 			
Datum der Einreichung des Antrags 21/12/2000		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 04.12.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E Tel. Nr. +49 89 2399 8490	



THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-23 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-24 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Keine von den im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumenten beschreibt pulverförmige, vernetzte Polymerisationszusammensetzungen erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Anspruch 1 erfüllt deshalb das Erfordernis der Neuheit gemäß Artikel 33(2)-PCT.

2. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Polymerzusammensetzung, die sowohl eine hohe Absorption für wäßrige Flüssigkeiten unter einer Belastung mit 50 g/cm² zeigt als auch eine hohe Permeabilität des gequollenen Gels für wäßrige Flüssigkeiten aufweist, zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch die Änderung mindestens eines die Polymerisation beeinflussenden Parameters gemäß eines wiederkehrenden Musters gelöst. Diese Lösung war für den Fachmann nicht naheliegend.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 erfüllt somit das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium.

3. Anspruch 1 entspricht auch den Erfordernissen des Artikel 33(4) PCT.

4. Die Ansprüche 2 bis 24 sind auch unter Artikel 33 gewährbar.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

7

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference ST0009/A-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/07479	International filing date (day/month/year) 02 August 2000 (02.08.00)	Priority date (day/month/year) 30 August 1999 (30.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 290/06		
Applicant STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 December 2000 (21.12.00)	Date of completion of this report 04 December 2001 (04.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/07479

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-23, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-24, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 24	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 24	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. None of the international search report citations describes powdery, cross-linked polymer compositions produced by continuous polymerisation and in which at least one parameter that influences polymerisation is modified following a repetitive pattern.

Claim 1 therefore meets the requirement of PCT Article 33(2) for novelty.

2. The present invention addresses the problem of providing a polymer composition that is highly absorbent for aqueous liquids under a load of 50 g/cm² and also highly permeable in the resultant gel state to aqueous liquids. This problem is solved by modifying at least one of the parameters that influences polymerisation following a repetitive pattern. This solution was not obvious to a person skilled in the art.

The subject matter of Claim 1 therefore meets the requirement of PCT Article 33(3).

3. Claim 1 also meets the requirements of PCT Article 33(4).

4. Claims 2-24 can also be allowed under PCT Article 33.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts ST0009/A-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 07479	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/08/1999
Anmelder STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F290/06 C08F220/06 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A61F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 25 143 C (HOECHST AG) 21. August 1997 (1997-08-21) Spalte 4, Zeile 33; Ansprüche ---	1-24
X	US 5 712 316 A (DAHMEN KURT ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) Spalte 6, Zeile 15; Ansprüche ---	1-24
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 12; Ansprüche ---	1-24
X	US 5 409 771 A (DAHMEN KURT ET AL) 25. April 1995 (1995-04-25) das ganze Dokument --- -/--	1-24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 18889 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;BREITBACH LUDGER (DE); DAHMEN KURT (DE)) 29. Mai 1997 (1997-05-29) Seite 10, Zeile 25 - Zeile 26 ---	1-24
X,P	DE 198 46 413 A (BASF AG) 13. April 2000 (2000-04-13) Seite 3, Zeile 56 Seite 3, Zeile 60; Ansprüche ---	1-24
X,P	DE 198 46 412 A (BASF AG) 13. April 2000 (2000-04-13) Spalte 3, Zeile 59 Spalte 3, Zeile 67; Ansprüche -----	1-24

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19625143	C	21-08-1997	EP 0816383 A	07-01-1998
			HU 9701079 A	02-03-1998
			PL 320723 A	05-01-1998
US 5712316	A	27-01-1998	DE 4418818 A	12-01-1995
			AT 157674 T	15-09-1997
			AU 3320799 A	26-08-1999
			AU 683291 B	06-11-1997
			AU 7383894 A	06-02-1995
			BR 9406938 A	10-09-1996
			CA 2166779 A	19-01-1995
			DE 59403981 D	09-10-1997
			EG 20478 A	31-05-1999
			WO 9502002 A	19-01-1995
			EP 0707603 A	24-04-1996
			ES 2087840 T	01-08-1996
			FI 960083 A	08-01-1996
			GR 96300041 T	31-08-1996
			HU 74317 A, B	30-12-1996
			IL 110134 A	15-07-1998
			JP 2849617 B	20-01-1999
			JP 8509521 T	08-10-1996
US 5837789	A	17-11-1998	DE 19646484 A	22-05-1997
			AT 183526 T	15-09-1999
			AU 718132 B	06-04-2000
			AU 7627396 A	11-06-1997
			BR 9611469 A	15-06-1999
			CA 2236504 A	29-05-1997
			CN 1207745 A	10-02-1999
			DE 59602822 D	23-09-1999
			WO 9719116 A	29-05-1997
			EP 0862590 A	09-09-1998
			ES 2138385 T	01-01-2000
			PL 326840 A	26-10-1998
US 5409771	A	25-04-1995	DE 4020780 C	29-08-1991
			AT 140870 T	15-08-1996
			AU 649240 B	19-05-1994
			AU 6889491 A	23-01-1992
			CA 2086002 A	30-12-1991
			DE 59010437 D	05-09-1996
			DK 536128 T	30-12-1996
			WO 9200108 A	09-01-1992
			EP 0536128 A	14-04-1993
			ES 2053426 T	01-08-1994
			FI 925892 A	28-12-1992
			HU 63345 A	30-08-1993
			JP 2816348 B	27-10-1998
			JP 5508425 T	25-11-1993
			KR 9710058 B	20-06-1997
			LT 962 A	27-03-1995
			LV 10584 A	20-04-1995
			LV 10584 B	20-06-1996
			RU 2106153 C	10-03-1998
WO 9718889	A	29-05-1997	DE 19543366 A	22-05-1997
			CN 1207691 A	10-02-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9718889 A		CZ 9801561 A EP 0873187 A JP 2000501437 T US 6087450 A	11-11-1998 28-10-1998 08-02-2000 11-07-2000
DE 19846413 A	13-04-2000	WO 0022017 A	20-04-2000
DE 19846412 A	13-04-2000	WO 0022018 A	20-04-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/16197 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 290/06,
220/06, A61L 15/60

(74) Anwalt: WOLFF, Felix; Kutzenberger & Wolff, Theodor-
Heuss-Ring 23, D-50668 Köln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07479

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2000 (02.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 423.8 30. August 1999 (30.08.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE];
Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREHM, Helmut
DEX [DE/DE]; Dachsstrasse 22, D-47800 Krefeld (DE). HAR-
TAN, Hans-Georg [DE/DE]; Lankstraat 1, D-47625
Kevelaer (DE). DEX

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER COMPOSITION AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to powder-form, cross-linked polymer compositions containing the following: a) 55-99.9 wt. % of at least one polymerised, ethylenically unsaturated, polymerisable monomer containing acid groups, said monomer(s) being neutralised to at least 25 mol. %; b) 0-40 wt. % polymerised, unsaturated monomers that are copolymerisable with a); c) 0.01-5.0, preferably 0.1-2.0 wt. % of one or more cross-linking agents; and d) 0-30 wt. % of a water-soluble polymer, the proportions by weight a) to d) being in relation to the water-free polymerizate composition and the sum of the components always being 100 wt. %. The inventive compositions can be obtained by continuous polymerisation during which at least one parameter that influences the polymerisation is varied according to a recurrent pattern. The invention also relates to a method for producing the inventive polymer compositions and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte Polymerzusammensetzungen, die a) 55-99,9 Gew.-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol.-% neutralisiert sind, b) 0-40 Gew.-% polymerisierter ungesättigter, mit a) copolymerisierbarer Monomeren, c) 0,01-5,0, vorzugsweise 0,1-2,0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel, d) 0-30 Gew.-% eines Wasserlöslichen Polymeren, enthalten, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew.-% ergeben und die durch kontinuierlich Polymerisation erhältlich ist, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

WO 01/16197 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Polymerzusammensetzung und ein Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung hydrophiler, quellfähiger Polymerzusammensetzungen für wäßrige Flüssigkeiten.

Polymerisate, die große Mengen von wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten wie Urin aufnehmen, sind als superabsorbierende Polymere bekannt.

Die Herstellung der Polymerisate erfolgt durch radikalische Polymerisation unter vorzugsweiser Verwendung von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure und deren Alkalisalze, in wäßriger Lösung oder nach den Verfahren der inversen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie sie in US 4,286,082, DE-PS 2706135, US 4,340,706, DE-PS 3713601 und DE-PS 2840010 beschrieben werden.

Durch die Auswahl der Monomerenzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das Polymerisatgel lassen sich Polymerisate mit unterschiedlichen Absorbereigenschaften herstellen. Weitere Variationsmöglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS 2512846 und die Nachbehandlung von Polymerisatgelen oder der pulverförmigen Harze durch Nachvernetzung der Oberflächen der Polymerisatpartikel, beispielsweise nach DE 4020780 C1.

Für die Verwendung der Polymerisate im Hygiene- und Sanitärbereich werden Polymerisate erzeugt, deren Neutralisationsgrad etwa zwischen 50 und 80 Mol-%, bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hautneutral wirkende Hydrogele gebildet werden.

Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre hinweg deutlich

verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen die Retention bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Retention einerseits und Festigkeit des gequollenen Gels andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US 3,247,171 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hoher Retention nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird. Diese spezifische Absorptionseigenschaft, die im angelsächsischen Sprachgebrauch "absorption under pressure" (AUP) heißt, wird z. B. in der US 5,314,420 beschrieben.

Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber im Hygienebereich hat es sich herausgestellt, daß die ursprüngliche Belastung bei der Messung des AUP von 21 g/cm² (0,3 psi) nicht mehr dem erwünschten Eigenschaftsstandard entspricht, wie er für Inkontinenzprodukte bzw. für Windelkonstruktionen mit niedrigen Fluffgehalten und hohen Mengen Superabsorber erforderlich ist. Demzufolge werden heute Druckbelastungen von 49 g/cm² (0,7 psi) gefordert.

Dem Fachmann sind zwar Methoden bekannt, wie z. B. Produkte mit einer hohen Retention, einer hohen Absorption, niedrigen löslichen Anteilen oder mit einer schnellen Wasseraufnahme jeweils hergestellt werden können. Die gleichzeitige Einstellung aller dieser vier positiven Eigenschaften ist mit den bisher bekannten Rezepturen jedoch nicht möglich. So ist es dem Fachmann bekannt, daß eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration Produkte mit niedrigen löslichen Anteilen ergibt, gleichzeitig führt dies aber zu Produkten mit niedriger Retention. Umgekehrt führt die Absenkung der Vernetzerkonzentration zwar zu Produkten mit hohen Retentionen aber ebenso zu hohen löslichen Anteilen.

Die Entwicklung zu immer dünneren Windelkonstruktionen im Hygienebereich geht einher mit einer stärkeren Verdichtung des Absorptionskerns unter Zunahme des Superabsorberanteils in der Superabsorber/Zellstoffmischung. Dadurch wird die homogene Flüssigkeitsverteilung im "Absorbent Core" ein immer wichtigeres

Kriterium für die vollständige Nutzung der Speicherkapazität der hochquellfähigen Polymere.

Durch die Reduzierung der Zellstoffmenge im Absorptionskern wird die Flüssigkeitsverteilung negativ beeinflusst. Der Einsatz zusätzlicher Hilfsmittel wie spezielle Vliese zur Optimierung der Flüssigkeitsverteilung ist mittlerweile Stand der Technik geworden.

Auch an die hochquellfähigen, flüssigkeitsspeichernden Polymeren werden zusätzliche Anforderungen bezüglich des Flüssigkeitsmanagements gestellt. Die flüssigkeitsspeichernden Polymeren müssen auch in einem Superabsorber/Zellstoffgemisch mit hohem Anteil an hochquellfähigen Polymeren die schnelle Verteilung von Flüssigkeit innerhalb des Superabsorber/Zellstoffgemischs zulassen bzw. unterstützen.

Konventionelle Superabsorber, die häufig gerade bezüglich einer hohen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme optimiert sind, tendieren dazu, sofort nach dem Kontakt mit wässriger Flüssigkeit diese Flüssigkeit aufzunehmen und zu speichern. Damit ist eine starke Volumenvergrößerung der Polymerpartikel verbunden.

In der Nähe der Eintrittsstelle von Körperflüssigkeit in den Absorptionskern quellen die absorbierenden Polymeren wegen ihrer hohen Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber wässrigen Flüssigkeiten sehr stark auf, da die Verteilung der Flüssigkeit wegen des geringen Zellstoffanteils im Absorptionskern langsamer erfolgt als die Flüssigkeitsspeicherung durch das hochquellfähige Polymere. Durch diesen Geschwindigkeitsunterschied wird ein sehr großer Teil der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Eintrittsstelle absorbiert.

Verstärkend für diesen Effekt kommt hinzu, daß die Quellung eines konventionellen Superabsorbers dergestalt erfolgt, daß unmittelbar nach der Flüssigkeitszugabe eine sehr hohe Absorptionsrate für wässrige Flüssigkeiten beobachtet wird, verbunden mit einem steilen Anstieg der Absorption. Bereits nach wenigen Minuten hat ein hochquellfähiges Polymeres auf der Basis von vernetztem, teilneutralisiertem

Polyacrylat unter den Bedingungen freier Quellung ca. 95 % seiner Absorptionskapazität erreicht. Anschließend nähert sich die aufgenommene Flüssigkeitsmenge asymptotisch ihrem Gleichgewichtswert. Dadurch wird unmittelbar nach der Zugabe der zu absorbierenden Flüssigkeit überproportional viel Flüssigkeit pro Zeiteinheit von den beschriebenen hochquellfähigen Polymeren aufgenommen. Dieses Verhalten ist eine typische Stoffeigenschaft vernetzter Polyacrylate.

Durch die mit der Absorption von Flüssigkeit verbundene Expansion der Polymerpartikel kommt es in dem Bereich des Absorptionskerns um die Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit zum Verschließen von Zwischenräumen und Poren der SAP-Fluff-Matrix. Da der Flüssigtransport durch Diffusion durch ein gequollenes Hydrogel um Größenordnungen langsamer verläuft als durch Strömung in Zwischenräumen, kommt es zu einer Abdichtung in diesem Bereich. Nachfolgende Mengen an Körperflüssigkeit können nicht mehr in das Absorbent Core eindringen und werden unkontrolliert über die Oberfläche des bereits oberflächlich gesättigten Bereiches bis zu dessen Rand transportiert.

Als Folge davon werden das Rücknäßverhalten und das Leckverhalten (Leakage) des Hygieneprodukts verschlechtert. Zudem sinkt die Speicherkapazität des Absorptionskerns, da tiefer im Absorbent Core eingebettete, hochsaugfähige Polymere durch die Quellung der Partikel an der Oberfläche nicht mehr von weiterer Körperflüssigkeit späterer Dosierungen erreicht werden und dadurch nicht zur Gesamtspeicherkapazität beitragen können.

Um diese Nachteile absorbierender Körper zu beheben, wird in US 5,728,082 vorgeschlagen, zwei unterschiedliche Superabsorber getrennt voneinander im Absorptionskern einzusetzen.

In einer oberen Schicht wird ein hochvernetztes Polymer, d. h. ein hochpermeabler Superabsorber mit geringer Retention und in einer zweiten Schicht ein Polymer mit höherer Retention, d. h. schwächerer Vernetzung installiert.

In EP 0 640 330 A1 wird eine absorbierende Konstruktion beansprucht, die unter anderem zwei getrennte Schichten quellbarer Polymere enthält. die obere Schicht

enthält ein Polymer das im gequollenen Zustand eine Permeabilität von mindestens $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ hat, während die untere Polymerschicht eine Absorption unter einer Belastung mit 50 g/cm^2 von mindestens 15 g/g und einer Quellgeschwindigkeit von mindestens $0,2 \text{ g/g}\cdot\text{s}$ zeigt.

Aus der DE 195 43 366 A1 sind vernetzte, wasserquellbare Polymerisate mit verbesserter Permeabilität, Retention und Absorption unter Druck bekannt, die unter Verwendung ungesättigten Aminoalkoholen hergestellt werden. Die DE 195 43 368 A1 beschreibt Polymerisate mit verbesserter Absorption unter Druck, bei denen zur Synthese Vernetzermischungen aus Diacrylaten und alkoxylierten Allyletheracrylaten eingesetzt werden. Der DE 196 46 484 A1 sind flüssigkeitsabsorbierende Polymerisate mit verbesserter Permeabilität, Absorption unter Druck und hoher Sauggeschwindigkeit zu entnehmen, die durch die Verwendung einer Kombination aus alkoxylierten Vernetzern und alkoxyliertem Monomer hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, Polymerzusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die sowohl eine hohe Absorption für wässrige Flüssigkeiten unter einer Belastung mit 50 g/cm^2 zeigen und auch eine hohe Permeabilität des gequollenen Gels für wässrige Flüssigkeiten aufweisen. Ferner sollen die Polymerzusammensetzungen ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das zur Zeit nur mit Kombinationen aus getrennt anzuwendenden Polymerisaten bewältigt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Bereitstellung einer pulverförmigen, vernetzten Polymerzusammensetzung gelöst, die

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,

c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,

d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

enthält, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die durch kontinuierliche Polymerisation erhältlich ist, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Als polymerisierbare ungesättigte Säuregruppen enthaltende Monomere a) werden erfindungsgemäß vorzugsweise wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure und Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie Vinylsulfonsäure, Acrylamido- und/oder Methacrylamido-alkylsulfonsäuren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacryloyloxiethansulfonsäure, 4-Vinylbenzolsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylbenzolphosphonsäure eingesetzt. Die sauren Monomerbestandteile sind mindestens zu 25 Mol%, bevorzugt mindestens zu 50 Mol% und besonders bevorzugt zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert.

Eine ganz besonders bevorzugte wasserlösliche ungesättigte Carbonsäure ist die Acrylsäure, die vorzugsweise als einziges Säuregruppen enthaltendes Monomer in den erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzungen eingesetzt wird und die vorzugsweise zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert ist. Ebenfalls bevorzugt beträgt der Anteil anderer ungesättigter Carbonsäuren neben der Acrylsäure im Polymerisat bis zu 50 Gew.-%.

Als Monomere b) werden vorzugsweise wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere besonders bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und

(Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen verwendet.

Als Monomere b) werden ebenfalls bevorzugt Monomere mit geringer Löslichkeit in Wasser besonders bevorzugt Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol in begrenzter Menge eingesetzt. Der Anteil dieser schwer oder begrenzt wasserlöslichen Monomere beträgt vorzugsweise maximal 10 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomeren.

Die Monomeren können allein in Lösung oder um Co- und Terpolymerisatzusammensetzungen zu erhalten in Mischung mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Der Fachmann erkennt, daß auch mehr als drei Monomeren miteinander polymerisiert werden können.

Die wäßrige Monomerenlösung enthält erfindungsgemäß mindestens einen Vernetzer c) mit einem Anteil von 0,01 - 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie, erfindungsgemäße. Als Vernetzer werden vorzugsweise alle Verbindungen verwendet, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe enthalten. Beispiele hierfür sind: Methylenbisacrylamid, Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandioldiacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyethylenglycol-diacrylat und Trimethylolpropantriacyrat und/oder die Acrylate und Methacrylate der oxalkylierten genannten Polyole, wie des oxalkylierten Trimethylolpropans und des oxalkylierten Pentaerythrits. Vernetzer dieses Typs sind unter den Handelsbezeichnungen Sartomer und Craynor (Fa. Crayvalley Kunstharze GmbH, DE-47918 Tönisvorst) bekannt, von denen insbesondere Sartomer 415, Sartomer 454, Sartomer 494, Sartomer 610 und Craynor 435 verwendbar sind, weiterhin Di- und Polyester von Polyolen und oxethylierten Polyolen mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäureestern von 1,2-Propylenglycolpentaerythrit, Glycerin und Polyglycerin sowie Monoester ungesättigter Alkohole und ethoxylierter ungesättigter Alkohole mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Monocarbonsäuren wie Allylacrylat und -methacrylat, Monoallylmalolat,

Allylpolyethylenglycoletheracrylat und -methacrylat, Allylitaconat, Allylpolyethylenglycolether-itaconat und Monoallylpolyethylenglycolether-maleinat, weiterhin Diallylacrylamid, Diallylphthalat, Diallyladipat, Triallylcitrat und Trimonoallylpolyethylenglycolethercitrat, weiterhin Allylether von Di- und Polyolen und deren Oxethylate, wie die Diallylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, die Triallylether von Glycerin, oxethyliertem Glycerin, Trimethylolpropan und oxethyliertem Trimethylolpropan, die Tetraallylether von Pentaerythrit und oxethyliertem Pentaerythrit sowie Tetraallyloxiethan sowie Polyglycidylether, wie z. B. Ethylenglycoldiglycidether und Glyceringlycidylether. Weiterhin Amine und/oder deren Salze und Amide mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Alkylgruppen, wie Di- und Triallylamin und Tetraallylammoniumchlorid.

Die Monomerenmischung kann weiterhin wasserlösliche Polymere d) mit einem Gehalt von 0 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie, erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung enthalten. Beispiele hierfür sind wasserlösliche Homo- oder Copolymerisate der zuvor genannten Monomeren, wie Polyacrylsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyalkylenglykol, Stärke, Stärkederivate, pfpfropfpolymerisierte Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, wie Caboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose sowie Galaktomannane und dessen oxalkylierte Derivate. Vorzugsweise ist das wasserlösliche Polymere Stärke und/oder Polyvinylalkohol.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren verwendet, z. B. Peroxo- und Azoverbindungen, vorzugsweise in Wasser lösliche und/oder dissoziierende Peroxo- und Azoverbindungen, wie tert. Butylhydroperoxid und 2,2'-Azobis'(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid, sowie Redoxsysteme gebildet aus Natrium- und Kaliumperoxomonosulfat, Natrium- und Kaliumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid mit Natrium- und Kaliumsulfid, Natrium- und Kaliumformamidinsulfonat und Ascorbinsäure.

Bei Verwendung der Redoxsysteme wird vorzugsweise das Oxydationsmittel vorgelegt und das Reduktionsmittel danach zugegeben. Insbesondere bei kontinuierlicher Polymerisation erfolgt deren Initiierung durch Photokatalyse mit UV-Licht und den bekannten Sensibilisatoren.

Erfindungsgemäß wird bei diesem kontinuierlichen Verfahren mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wäßrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

- a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem die Menge mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert wird,
- b-1) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- b-2) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,

- b-3) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder des Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- e) der pH-Wert der Monomerlösung bzw. der Neutralisationsgrad, indem man die Alkali-, Endalkali- oder Ammoniakdosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- f) die Pfropfgrundlage, indem man die Menge der Pfropfgrundlage gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisationszusammensetzungen.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z. B. die Katalysatordosierung im Reaktorzulauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die

Polymerisationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Das gebildete Polymergel nach bekanntem Verfahren zerkleinert und bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 % bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190°C getrocknet.

Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen und gesiebt.

Nach der Mahlung bzw. Siebung wird das Polymerisatpulvers vorzugsweise nachvernetzt. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol ® (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich. Die Nachvernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.% bezogen auf die Polymerzusammensetzung eingesetzt.

Die Nachvernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, besonders bevorzugt 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung läßt sich besonders vorteilhaft als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, als Absorptionsmittel in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, als absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln bzw. Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel, bei der Pflanzenzucht, als Absorptionsmittel für Wasser

und wässrige Flüssigkeiten in vorzugsweise geschäumten Flächengebilden und als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum abgegeben werden, einsetzen. Diese Verwendungen sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, pulverförmigen, vernetzten, wässrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisatzusammensetzungen, enthaltend:

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Bezüglich der Komponenten a) bis d) wird auf die Offenbarung betreffend die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung verwiesen.

Die Polymerisation erfolgt nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren. Vorzugsweise ist die Polymerisation eine Lösungspolymerisation. Vorzugsweise wird die kontinuierliche Lösungspolymerisation auf einem bewegten Träger durchgeführt,

wie er z. B. in der EP 0296331 B1 oder in der EP 0228638 B1 gelehrt wird, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten. In diesen Patentschriften ist der bewegte Träger ein Förderband, auf das eine wäßrige, vom Sauerstoff befreite Monomerlösung dosiert wird, die nach Zusatz von Katalysatoren unter Freiwerden der Polymerisationswärme zu einem festen Gel polymerisiert.

Bei dem erfindungsgemäßen, kontinuierlichen Verfahren wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wäßrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

- a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem man die Menge mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert,
- b-1) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,

- b-2) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- b-3) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder des Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- e) der pH-Wert der Monomerlösung bzw. der Neutralisationsgrad, indem man die Alkali-, Endalkali- oder Ammoniakdosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- f) die Pfropfgrundlage, indem man die Menge der Pfropfgrundlage gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzusammensetzungen.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z. B. die Katalysatordosierung im Reaktorzufluß einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Das gebildete Polymergel wird nach bekanntem Verfahren zerkleinert und bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 % bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190 °C getrocknet.

Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen und gesiebt.

Nach der Mahlung bzw. Siebung wird das Polymerisatpulvers vorzugsweise nachvernetzt. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol ® (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich. Die Nachvernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.% bezogen auf die Polymerzusammensetzung eingesetzt.

Die Nachvernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, besonders bevorzugt 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird z.B. die in der EP 0 296 331 B1, Beispiel 4 und Fig. 2 beschriebene kontinuierliche Polymerisation dahingehend verändert, daß über die Dosierventile 28 und 30 der Massedurchfluß der Katalysatorlösungen nach einem vorgewählten Muster über eine Regelstrecke in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederkehrend verändert werden. Die oben genannte Patentschrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Strom einer mit Stickstoff gespülten, teilneutralisierten Lösung von Acrylsäure, die zu 70 Mol-% als Natriumacrylat vorliegt, eine konstante Menge eines Katalysatorsystems dosiert. Aus einer weiteren Vorlage wird eine Lösung des Vernetzers Triallylamin in Methacrylsäure mit sich ständig in Form einer sinusförmigen Schwingung ändernden Menge dosiert. Je nach Konzentration und Menge der Vernetzerlösung ändert sich periodisch nicht nur die Vernetzungsdichte und der Neutralisationsgrad des Polymeren, sondern auch die Monomerkonzentration auf dem Polymerisationsband, was zu einem - aufgrund der exothermen Reaktion - sich ständig ändernden Temperaturverlauf im Polymergel führt. Da am Trocknerende die Pfropfenströmung der Anlage noch weitgehend erhalten ist, zeigen im Abstand von 5 Min. gezogenen Proben deutlich die sich ändernde Vernetzungsdichte, erkennbar an der sich ändernden Aufnahmekapazität von physiologischer Kochsalzlösung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten, zu 60 Mol-% mit Natronlauge neutralisierten Acrylsäurelösung, die bereits einen Vernetzer z. B. Allylpolyethylenglykoetheracrylat enthält, nach kontinuierlicher Zugabe der Katalysatoren, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge einer wäßrigen Lösung von z. B. PEG(Polyethylenglykol)-400-diacrylat dosiert. Die am Trocknerende gezogenen Proben zeigen eine sich in Form einer Schwingung ändernde Flüssigkeitsabsorption. Nach dem Durchgang des getrockneten Polymeren durch Anlagenteile mit starker Rückvermischung wie Mühlenkreislauf, Siebung und Silomischer liegt ein Haufwerk vor, das bei der Prüfung nahezu homogen ist.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten, zu 70 Mol-% mit Natronlauge neutralisierten Acrylsäurelösung, die bereits einen Vernetzer z. B. Allylpolyethylenglykoletheracrylat enthält, nach kontinuierlicher Zugabe der Katalysatoren, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge einer wäßrigen Lösung eines nichtionogenen Monomeren z. B. Methoxy-PEG(Polyethylenglykol)-750-methacrylat dosiert.

Anstelle des nichtionogenen Monomeren kann auch die Lösung einer Pfropfgrundlage wie z. B. Polyvinylalkohol dosiert und die Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert werden.

Enthält die Lösung der Pfropfgrundlage einen Regler wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Isopropanol, so ändert sich die Menge bezogen auf das Monomere ebenfalls periodisch. Sie ist aber dann am höchsten, wenn die Pfropfgrundlage ihre höchste Konzentration in der polymerisierenden Lösung erreicht.

Dem Fachmann ist bekannt, daß sich Polymergele mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte, unterschiedlichem Neutralisationsgrad, unterschiedlicher Temperatur usw. nach der Polymerisation bezüglich Schneid-, Trocken- und Mahlbarkeit deutlich unterscheiden können.

Deshalb wird vorgeschlagen, die Polymerisation auf zwei parallel betriebenen Polymerisationsbändern durchzuführen. Erfolgt die Änderung der die Polymerisation beeinflussenden Parameter jeweils phasenverschoben, d. h. wenn z. B. die Vernetzerkonzentration auf dem einen Band dem Maximum zustrebt, nähert sich die auf dem anderen Band dem Minimum, können die Gelstränge gemeinsam unter konstanten Bedingungen zerkleinert, getrocknet und gemahlen werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen haben den Vorteil, daß sie einfach auf bestehenden Anlagen herzustellen sind und daß sie eine große Bandbreite superabsorbierender Polymere abdecken.

Dies gilt insbesondere für Polymerzusammensetzungen, deren Oberfläche nachvernetzt wurde

Durch die Nachvernetzung in der Oberflächenschicht der Polymerpartikel entsteht eine Polymerzusammensetzung, die eine große Bandbreite nachvernetzter superabsorbierender Polymere abdeckt.

Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung gleitende Anteile hoher Retention mit niedriger Vernetzung neben gleitenden Anteilen niedriger Retention mit hoher Absorption unter Belastung und hoher Gelpermeabilität enthalten. Die Eigenschaften derartiger Polymerzusammensetzungen sind in der Anwendung den Mischungen, wie sie im Stand der Technik beschrieben werden, überlegen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erklärt, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Testmethoden

Teebeutel Retention (TB)

Dieser Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Teabag Retention Capacity Test" durchgeführt.

Absorption unter Belastung (AUB)

Dieser Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Absorption Against Pressure Test" bei Belastungen mit 20 g/cm² (0,3 psi) und 50 g/cm² (0,7 psi) durchgeführt.

Gelpermeabilität (GP)

Diese Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Gel Layer Permeability Test" durchgeführt.

Passing Rate (PR)

Der Test wird entsprechend den Angaben in EP 594 009 B1 unter „Method for measuring passing rate of physiological saline“ durchgeführt.

BeispieleAbkürzungen:

Methoxipolyethylenglycol(17EO)-methacrylat	=	MPEG-MAC
Polyethylenglycol(10EO)-allyletheracrylat	=	PEGMAE-AC
Natriumperoxidisulfat	=	NAPS
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid	=	ABAH

Beispiel 1Ansatz:

4000	kg	Wasser
2030	kg	Natronlauge 50%ig
2610	kg	Acrylsäure
<u>23,5</u>	<u>kg</u>	<u>PEGMAE-AC</u>
8.663,5	kg	Monomerlösung

400 kg/h dieser Monomerlösung werden in einem Wärmetauscher auf 1°C abgekühlt und in einem mit 3 m³/h Stickstoff durchströmten Stripper vom gelösten Sauerstoff bis auf einen Restgehalt von 0,9 ppm befreit. Mit diesem Zulauf 1 werden vor der Aufgabe auf das Polymersationsband die folgenden Lösungsmengen vermischt:

Zulauf 2:	8,8 l/h	NAPS-Lösung	0,75%ig
Zulauf 3:	8,8 l/h	ABAH-Lösung	0,5%ig
Zulauf 4:	8,8 l/h	Wasserstoffperoxidlösung	0,5%ig
Zulauf 5:	8,8 l/h	Ascorbinsäurelösung	0,075%ig

Zulauf 6: Eine Lösung aus 15,66 kg Polyethylenglycol-300-diacrylat und 162 kg Wasser, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 30 min. von 5 kg/h gleichmäßig auf 10 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. wird das feste, noch heiße Polymergel mit einem Fleischwolf zerkleinert und auf einem Bandrockner in Zone 1 und 2 mit 160 °C, Zone 3 mit 140 °C und Zone 4 und 5 mit 130 °C Zulufttemperatur getrocknet. Die am Ende des Trockners im Abstand von 5 min. gezogenen Proben zeigen folgende Retentionen:

Zeit [min]	0	5	10	15	20	25	30
TB [g/g]	27	27,5	28	29	28,5	27	26,5

Die gemahlene und auf 150 bis 850 µm abgesiebte Siloprobe hat folgende Kornverteilung:

Siebanalyse					
Maschenweite [µm]	850	600	300	150	45
% auf Sieb	0,1	3,9	67,3	28,6	0,1

Beispiel 1a und 1b

Die Polymerzusammensetzung aus Beispiel 1 wird kontinuierlich mit einer pneumatischen Förderung in die Pulvervorlage einer Dosierbandwaage gefördert und mit 80 kg/h Durchsatz in einem vertikalen Rohrmischer kontinuierlich über eine

2-Stoffdüse mit 2 % einer 33,5%igen Ethylencarbonatlösung in Wasser vermischt. Die Mischung durchfließt in ca. 20 Minuten einen mit Dampf beheizten Paddeltrockner. Der Dampf wies die in der Tabelle angegebenen Temperaturen auf. Nach der Abkühlung des Polymerpulvers auf einem Schwingkühler erfolgt nach der pneumatischen Förderung eine Schutzsiebung bei 1.000 µm und eine weitere Förderung zum Silo. Die Siloproben zeigen folgende Kenndaten:

Beispiel	Dampftemp. [°C]	TB [g/g]	AUB		GP [cm³ s/g]
			20 g/cm² [g/g]	50 g/cm² [g/g]	
1a	192	24,5	27	24	86 x 10 ⁻⁷
1b	190	26	27,5	23,5	67 x 10 ⁻⁷

Beispiel 2

Ansatz:

4000	kg	Wasser
2030	kg	Natronlauge 50%ig
2610	kg	Acrylsäure
105	kg	MPEG-MAC
15,7	kg	PEGMAE-AC
<hr/>		
8.760,7	kg	Monomerlösung

Diese Monomerlösung, die wie in Beispiel 1 behandelt wird, bildet mit 400 kg/h den Zulauf 1, der wie in Beispiel 1 mit den dort angegebenen Katalysatorlösungen 2 bis 5 vor dem Polymerisationsband vermischt wird.

Zulauf 6: Eine Lösung von 15 kg Polyethylenglycol-400-dimethacrylat in 200 kg Wasser, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 60 min. von 5 kg/h gleichmäßig auf 15 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. wird das Polymergel wie in Beispiel 1 zerkleinert und getrocknet. Die am Ende des Trocknens im Abstand von 5 Minuten gezogenen Proben haben folgende Retention:

Zeit [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
TB [g/g]	35,6	36,4	37,2	36,3	35,2	34,9	34,2	33,2	33,1	31,9	32,5	33,8	35

Die gemahlene und auf 150 bis 850 µm abgesiebte Siloprobe hat folgende Kornverteilung:

Siebanalyse					
Maschenweite [µm]	850	600	300	150	45
% auf Sieb	0,2	25,7	60,9	13,1	0,1

Beispiele 2a und 2b

Die Prepolymerzusammensetzung wird wie in den Beispielen 1a und 1b thermisch nachbehandelt.

Nachbehandlung und Kenndaten:						
Beispiel	EC* / Wasser [% / %]	Dampftemp [°C]	TB [g/g]	AUB		GP [cm³ s/g]
				20 g/cm² [g/g]	50 g/cm² [g/g]	
2a	0,5 / 1,0	190	29,5	31	26	22x10 ⁻⁷
2b	1,0 / 2,5	194	28	28,5	23	81x10 ⁻⁷

* Ethylencarbonat

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2 und 2 b werden wiederholt, aber mit der Maßnahme, daß der Zulauf 6 in Beispiel 2 über die Zeit konstant bei 10 kg/h gehalten wird. TB: 34 g/g

In der nachfolgenden Tabelle sind die Kenndaten von Beispiel 2b und dem Vergleichsbeispiel 1 ergänzt um die Angabe der Durchflußgeschwindigkeit (passing rate = PR) für physiologische Kochsalzlösung durch das vorgequollene Polymer. Die Durchführung dieser Prüfmethode erfolgt nach EP 0594009 B1.

	TB [g/g]	AUB		GP [cm ³ s/g]	PR [ml/min]
		20 g/cm ² [g/g]	50 g/cm ² [g/g]		
Beispiel 2b	28	28,5	23	81 x 10 ⁻⁷	214
Vergleich 1	27	27,5	23,5	46 x 10 ⁻⁷	158

Das erfindungsgemäße Polymerisat weist eine deutlich höhere Permeabilität auf.

Patentansprüche

1. Pulverförmige, vernetzte Polymerisatzzusammensetzungen zur Absorption von wäßrigen oder serösen Flüssigkeiten sowie Blut enthaltend:
 - a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
 - b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
 - d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben, erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.
2. Polymerisatzzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.
3. Polymerisatzzusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.
4. Polymerisatzzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der folgenden Parameter:
 - die Konzentration des/der Vernetzungsmittel,

- die Katalysatormenge,
 - die Molgewichtsreglermenge,
 - der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
 - die Zusammensetzung der Monomerenlösung geändert wird.
5. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.
 6. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Co- oder Terpolymerisatzusammensetzungen sind.
 7. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sind.
 8. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind.
 9. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das einzige säuregruppenhaltige Monomere Acrylsäure ist, die zu 50 - 80 Mol-% neutralisiert ist.
 10. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymeren nach d) in Konzentrationen von 1 - 5 Gew.-% eingesetzt sind.
 11. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Polymeren Stärke und/oder Polyvinylalkohol ist/sind.
 12. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, sie mit 0,05 bis 3 Gew.-% einer Verbindung, die mit mindestens

zwei Carboxylgruppen reagieren kann, vermischt und auf 150 - 250 °C erhitzt und dabei oberflächenvernetzt werden.

13. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung pulverförmiger, vernetzter, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierender Polymerisatzusammensetzungen, enthaltend:

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind, die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die Monomerenlösung zu einem Gel polymerisiert und das Gel getrocknet und zerkleinert wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder anharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der folgenden Parameter:

- die Konzentration des/der Monomeren,
 - die Katalysatormenge,
 - die Molgewichtsreglermenge,
 - der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
 - die Zusammensetzung der eingesetzten Monomeren
- geändert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatzusammensetzung nach der Trocknung pulverisiert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Polymerisat mit 0,05 bis 3 Gew-% einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann, vermischt und auf 150 - 250 °C erhitzt und dabei oberflächenvernetzt werden.
20. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten.
21. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.
22. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Wasser und wässrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und bei der Pflanzenzucht.
23. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten in vorzugsweise geschäumten Flächengebilden.



24. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum abgegeben werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

EP 00/07479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F290/06 C08F220/06 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F A61F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 25 143 C (HOECHST AG) 21 August 1997 (1997-08-21) column 4, line 33; claims	1-24
X	US 5 712 316 A (DAHMEN KURT ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) column 6, line 15; claims	1-24
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) column 8, line 11 - line 12; claims	1-24
X	US 5 409 771 A (DAHMEN KURT ET AL) 25 April 1995 (1995-04-25) the whole document	1-24
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

12/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Final Application No
PCT/EP 00/07479

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 18889 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;BREITBACH LUDGER (DE); DAHMEN KURT (DE)) 29 May 1997 (1997-05-29) page 10, line 25 - line 26	1-24
X,P	DE 198 46 413 A (BASF AG) 13 April 2000 (2000-04-13) page 3, line 56 page 3, line 60; claims	1-24
X,P	DE 198 46 412 A (BASF AG) 13 April 2000 (2000-04-13) column 3, line 59 column 3, line 67; claims	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19625143 C	21-08-1997	EP 0816383 A HU 9701079 A PL 320723 A	07-01-1998 02-03-1998 05-01-1998
US 5712316 A	27-01-1998	DE 4418818 A AT 157674 T AU 3320799 A AU 683291 B AU 7383894 A BR 9406938 A CA 2166779 A DE 59403981 D EG 20478 A WO 9502002 A EP 0707603 A ES 2087840 T FI 960083 A GR 96300041 T HU 74317 A, B IL 110134 A JP 2849617 B JP 8509521 T	12-01-1995 15-09-1997 26-08-1999 06-11-1997 06-02-1995 10-09-1996 19-01-1995 09-10-1997 31-05-1999 19-01-1995 24-04-1996 01-08-1996 08-01-1996 31-08-1996 30-12-1996 15-07-1998 20-01-1999 08-10-1996
US 5837789 A	17-11-1998	DE 19646484 A AT 183526 T AU 718132 B AU 7627396 A BR 9611469 A CA 2236504 A CN 1207745 A DE 59602822 D WO 9719116 A EP 0862590 A ES 2138385 T PL 326840 A	22-05-1997 15-09-1999 06-04-2000 11-06-1997 15-06-1999 29-05-1997 10-02-1999 23-09-1999 29-05-1997 09-09-1998 01-01-2000 26-10-1998
US 5409771 A	25-04-1995	DE 4020780 C AT 140870 T AU 649240 B AU 6889491 A CA 2086002 A DE 59010437 D DK 536128 T WO 9200108 A EP 0536128 A ES 2053426 T FI 925892 A HU 63345 A JP 2816348 B JP 5508425 T KR 9710058 B LT 962 A LV 10584 A LV 10584 B RU 2106153 C	29-08-1991 15-08-1996 19-05-1994 23-01-1992 30-12-1991 05-09-1996 30-12-1996 09-01-1992 14-04-1993 01-08-1994 28-12-1992 30-08-1993 27-10-1998 25-11-1993 20-06-1997 27-03-1995 20-04-1995 20-06-1996 10-03-1998
WO 9718889 A	29-05-1997	DE 19543366 A CN 1207691 A	22-05-1997 10-02-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9718889 A		CZ 9801561 A EP 0873187 A JP 2000501437 T US 6087450 A	11-11-1998 28-10-1998 08-02-2000 11-07-2000
DE 19846413 A	13-04-2000	WO 0022017 A	20-04-2000
DE 19846412 A	13-04-2000	WO 0022018 A	20-04-2000

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

ies Aktenzeichen

EP 00/07479

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F290/06 C08F220/06 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F A61F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 25 143 C (HOECHST AG) 21. August 1997 (1997-08-21) Spalte 4, Zeile 33; Ansprüche	1-24
X	US 5 712 316 A (DAHMEN KURT ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) Spalte 6, Zeile 15; Ansprüche	1-24
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 12; Ansprüche	1-24
X	US 5 409 771 A (DAHMEN KURT ET AL) 25. April 1995 (1995-04-25) das ganze Dokument	1-24

	---/---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 18889 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;BREITBACH LUDGER (DE); DAHMEN KURT (DE)) 29. Mai 1997 (1997-05-29) Seite 10, Zeile 25 - Zeile 26 ---	1-24
X,P	DE 198 46 413 A (BASF AG) 13. April 2000 (2000-04-13) Seite 3, Zeile 56 Seite 3, Zeile 60; Ansprüche ---	1-24
X,P	DE 198 46 412 A (BASF AG) 13. April 2000 (2000-04-13) Spalte 3, Zeile 59 Spalte 3, Zeile 67; Ansprüche -----	1-24

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

95 Aktenzeichen

PCT/EP 00/07479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19625143 C	21-08-1997	EP 0816383 A HU 9701079 A PL 320723 A	07-01-1998 02-03-1998 05-01-1998
US 5712316 A	27-01-1998	DE 4418818 A AT 157674 T AU 3320799 A AU 683291 B AU 7383894 A BR 9406938 A CA 2166779 A DE 59403981 D EG 20478 A WO 9502002 A EP 0707603 A ES 2087840 T FI 960083 A GR 96300041 T HU 74317 A, B IL 110134 A JP 2849617 B JP 8509521 T	12-01-1995 15-09-1997 26-08-1999 06-11-1997 06-02-1995 10-09-1996 19-01-1995 09-10-1997 31-05-1999 19-01-1995 24-04-1996 01-08-1996 08-01-1996 31-08-1996 30-12-1996 15-07-1998 20-01-1999 08-10-1996
US 5837789 A	17-11-1998	DE 19646484 A AT 183526 T AU 718132 B AU 7627396 A BR 9611469 A CA 2236504 A CN 1207745 A DE 59602822 D WO 9719116 A EP 0862590 A ES 2138385 T PL 326840 A	22-05-1997 15-09-1999 06-04-2000 11-06-1997 15-06-1999 29-05-1997 10-02-1999 23-09-1999 29-05-1997 09-09-1998 01-01-2000 26-10-1998
US 5409771 A	25-04-1995	DE 4020780 C AT 140870 T AU 649240 B AU 6889491 A CA 2086002 A DE 59010437 D DK 536128 T WO 9200108 A EP 0536128 A ES 2053426 T FI 925892 A HU 63345 A JP 2816348 B JP 5508425 T KR 9710058 B LT 962 A LV 10584 A LV 10584 B RU 2106153 C	29-08-1991 15-08-1996 19-05-1994 23-01-1992 30-12-1991 05-09-1996 30-12-1996 09-01-1992 14-04-1993 01-08-1994 28-12-1992 30-08-1993 27-10-1998 25-11-1993 20-06-1997 27-03-1995 20-04-1995 20-06-1996 10-03-1998
WO 9718889 A	29-05-1997	DE 19543366 A CN 1207691 A	22-05-1997 10-02-1999

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

mal es Akzenzeichen

PCT/EP 00/07479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9718889 A		CZ 9801561 A	11-11-1998
		EP 0873187 A	28-10-1998
		JP 2000501437 T	08-02-2000
		US 6087450 A	11-07-2000
DE 19846413 A	13-04-2000	WO 0022017 A	20-04-2000
DE 19846412 A	13-04-2000	WO 0022018 A	20-04-2000